

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE
en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année) 30 janvier 2001 (30.01.01)	Référence du dossier du déposant ou du mandataire S 98/54
Demande internationale no PCT/EP00/03734	Date de priorité (jour/mois/année) 29 avril 1999 (29.04.99)
Date du dépôt international (jour/mois/année) 25 avril 2000 (25.04.00)	
Déposant COLLARD, Marie-Paule etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:

☒ dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

23 novembre 2000 (23.11.00)

☐ dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection ☒ a été faite

☐ n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur: (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé R. E. Stoffel no de téléphone: (41-22) 338.83.38
--	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

09/926414

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

REC'D 30 JUL 2001

V/IPO

PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

T15



Référence du dossier du déposant ou du mandataire S 98/54	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/EP00/03734	Date du dépôt international (jour/mois/année) 25/04/2000	Date de priorité (jour/mois/année) 29/04/1999
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C08F255/02		
Déposant SOLVAY (SOCIETE ANONYME) et al.		

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
2. Ce RAPPORT comprend 5 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
 - ☒ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent 3 feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I ☒ Base du rapport
- II ☐ Priorité
- III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☐ Certains documents cités
- VII ☒ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☐ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 23/11/2000	Date d'achèvement du présent rapport 02.07.2001
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Wirth, M N° de téléphone +49 89 2399 8595 

THIS PAGE BLANK (USPTO)

RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/EP00/03734

I. Base du rapport

1. En ce qui concerne les **éléments** de la demande internationale (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17)*):

Description, pages:

1-13 version initiale

Revendications, N°:

1-16 reçue(s) avec télécopie du 25/04/2001

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- ☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- ☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description, pages :
- ☐ des revendications, n°s :
- ☐ des dessins, feuilles :

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/EP00/03734

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications	
	Non : Revendications	1-16

Activité inventive	Oui : Revendications	
	Non : Revendications	1-16

Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications	1-16
	Non : Revendications	

2. Citations et explications
voir feuille séparée

VII. Irrégularités dans la demande internationale

Les irrégularités suivantes, concernant la forme ou le contenu de la demande internationale, ont été constatées :
voir feuille séparée

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Concernant le point I

Base du rapport

Les amendements déposés avec la lettre du 25.04.2001 satisfont aux exigences de l'article 34(2)b PCT.

Concernant le point V

Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

- D1: EP-A-0 659 784 (SOLVAY)
- D2: EP-A-0 849 318 (MONTELL NORTH AMERICA INC)
- D3: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 185 (C-428), 13 juin 1987 (1987-06-13) & JP 62 011703 A (UBE IND LTD), 20 janvier 1987 (1987-01-20)
- D4: EP-A-0 286 734 (STAMICARBON)
- D5: US-A-4 668 721 (SELTZER RAYMOND ET AL)

- D6: EP 0 882 571, cité par l'examineur.

1. Nouveauté et activité inventive (Art. 33(2) et (3) PCT).

L'examineur a eu connaissance du document D6, non cité dans le rapport de recherche, mais apparaissant cependant particulièrement pertinent.

Ce document décrit le revêtement multicouche de tubes en acier où une des couches est composée d'une polyoléfine greffée à l'anhydride maléique et, entre autres additifs, de 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl) benzène. (Voir revendication 1 et page 5, lignes 12-21, page 6, lignes 15-20 et exemples).

Les revendications 1, 7, 8 et 13 ne sont donc pas nouvelles. L'objet des autres revendications, quand il n'est pas déjà connu de D6, ne correspond qu'à des mises en oeuvre préférées des revendications indépendantes et n'implique pas d'activité inventive.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

b) Le document D1 décrit un procédé de greffage d'une polyoléfine linéaire dans lequel un additif antioxydant est introduit au cours de l'extrusion. L'additif 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)benzène n'est pas mentionné.

c) Les autres documents sont considérés moins pertinents.

Concernant le point VII**Irrégularités dans la demande internationale**

D1 et D6 ne sont pas mentionnés dans la demande contrairement aux exigences de la Règle 5.1 a)ii PCT.

La description n'a pas été adaptée aux nouvelles revendications.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 14 -

REVENDICATIONS

1 - Compositions comprenant un ou plusieurs polymères d'oléfine fonctionnalisés par au moins un agent de fonctionnalisation choisi parmi les acides carboxyliques, leurs esters, leurs anhydrides et leurs sels métalliques et un
5 ou plusieurs agents stabilisants comportant un ou plusieurs groupements phénols stériquement encombrés et au plus une fonction ester dont au moins un des agents stabilisants est le 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)benzène.

2 - Compositions selon la revendication 1, caractérisées en ce que la
10 quantité d'agent stabilisant est comprise entre 0,001 et 1 % en poids.

3 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisées en ce qu'au moins un des polymères d'oléfine fonctionnalisés par au moins un agent de fonctionnalisation choisi parmi les acides carboxyliques, leurs esters, leurs anhydrides et leurs sels métalliques est un polymère d'éthylène
15 fonctionnalisé par de l'anhydride maléique.

4 - Compositions selon la revendication 3, caractérisées en ce que l'anhydride maléique est présent dans le polymère d'éthylène fonctionnalisé en une quantité de 0,001 à 5 % en poids.

5 - Compositions selon la revendication 3 ou 4, caractérisées en ce que le
20 polymère d'éthylène fonctionnalisé par de l'anhydride maléique présente une masse volumique standard de 915 à 960 kg/m³ et un indice de fluidité, mesuré à 190 °C sous une charge de 5 kg, de 0,1 à 50 dg/min.

6 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisées en ce que la composition est diluée dans un ou plusieurs polymères d'oléfine non fonctionnalisés.
25

7 - Utilisation d'un ou de plusieurs agents stabilisants comportant un ou plusieurs groupements phénols stériquement encombrés et au plus une fonction ester dont au moins un des agents stabilisants est le 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)benzène pour la stabilisation de polymères d'oléfine
30 fonctionnalisés par au moins un agent de fonctionnalisation choisi parmi les acides carboxyliques, leurs esters, leurs anhydrides et leurs sels métalliques.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 15 -

8 - Procédé de préparation de compositions stabilisées comprenant un ou plusieurs polymères d'oléfine fonctionnalisés et un ou plusieurs agents stabilisants, caractérisé en ce qu'on mélange en fondu dans une extrudeuse à vis, un ou plusieurs polymères d'oléfine, un ou plusieurs agents de fonctionnalisation, un ou plusieurs initiateurs radicalaires, un ou plusieurs agents stabilisants comportant un ou plusieurs groupements phénols stériquement encombrés et au plus une fonction ester dont au moins un des agents stabilisants est le 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)benzène, et éventuellement un ou plusieurs additifs.

9 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'au moins un des polymères d'oléfine introduit dans l'extrudeuse est un polymère d'éthylène présentant une masse volumique standard de 915 à 960 kg/m³ et un indice de fluidité, mesuré à 190 °C sous une charge de 5 kg, de 0,1 à 200 dg/min.

10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 9, caractérisé en ce qu'au moins un des agents de fonctionnalisation introduit dans l'extrudeuse est l'anhydride maléique.

11 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisé en ce que la température de mise en œuvre se situe entre 120 °C et 290 °C.

12 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, caractérisé en ce que la composition stabilisée est diluée dans un ou plusieurs polymères d'oléfine non fonctionnalisés.

13 - Utilisation de compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 ou obtenues par un procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 12 pour compatibiliser des polymères d'oléfine avec des polymères, des matières de charge et des substrats métalliques qui sont incompatibles avec les polymères d'oléfine.

14 - Utilisation selon la revendication 13, caractérisée en ce que les polymères incompatibles sont des résines époxy.

15 - Utilisation selon la revendication 13 ou 14 pour l'adhésion multicouche.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

25-04-2001

PCT/EP00/03734

CLMS

25. AVR. 2001 17:12

SC...Y NOH DCRT-IAM+32 2 2642955

NO563 — P. 7/7

- 16 -

16 - Utilisation selon l'une quelconque des revendications 13 à 15 pour le revêtement multicouche de tubes en acier.

Printed: 27-04-2001

nszeit 25. Apr. 17:13

ANNEXED SHEET

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference S 98/54	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/03734	International filing date (day/month/year) 25 April 2000 (25.04.00)	Priority date (day/month/year) 29 April 1999 (29.04.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F 255/02, 255/00, C08K 5/134, C09J 151/06, C09D 151/06		
Applicant SOLVAY (SOCIETE ANONYME)		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of <u>3</u> sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input checked="" type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

RECEIVED
DEC 21 2001
TC 1700

Date of submission of the demand 23 November 2000 (23.11.00)	Date of completion of this report 02 July 2001 (02.07.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/03734

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☒ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-13, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. _____, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. 1-16, filed with the letter of 25 April 2001 (25.04.2001),
Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/03734

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

The amendments filed with the letter of 25 April 2001
comply with the requirements of PCT Article 34(2)(b).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims		YES
	Claims	1-16	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-16	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-16	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

D1: EP-A-0 659 784 (SOLVAY)

D2: EP-A-0 849 318 (MONTELL NORTH AMERICA INC)

D3: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 011, no. 185 (C-428), 13 June 1987 (1987-06-13) & JP 62 011703 A (UBE IND LTD), 20 January 1987 (1987-01-20)

D4: EP-A-0 286 734 (STAMICARBON)

D5: US-A-4 668 721 (SELTZER RAYMOND ET AL)

D6: EP 0 882 571 cited by the examiner

1. Novelty and inventive step (PCT Article 33(2) and (3))

The examiner has found document D6, which is not cited in the search report but appears to be particularly relevant.

D6 describes a multilayer steel tube coating in which one layer consists of a maleic anhydride-grafted polyolefin and, among other additives, 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxybenzyl)benzene (see claim 1 and page 5, lines 12-21, page 6, lines 15-20 and the examples).

Therefore, claims 1, 7, 8 and 13 are not novel. The subject matter of the other claims, in so far as it

THIS PAGE BLANK (USPTO)

is not known from D6, merely represents preferred embodiments of the subject matter of the independent claims and does not involve an inventive step.

Document D1 describes a straight polyolefin grafting method wherein an anti-oxidant additive is added during extrusion. The additive 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)benzene is not mentioned.

The other documents are considered to be less relevant.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

Contrary to the requirements of PCT Rule 5.1(a)(ii), documents D1 and D6 have not been mentioned in the application.

The description has not been made consistent with the new claims.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

CORRECTED VERSION

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire S 98/54	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/SA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après	
Demande internationale n° PCT/EP 00/ 03734	Date du dépôt international (jour/mois/année) 25/04/2000	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 29/04/1999
Déposant SOLVAY (SOCIETE ANONYME) et al.		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.



Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

- a. En ce qui concerne la langue, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.



la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

- b. En ce qui concerne les séquences de nucléotides ou d'acides aminés divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :



contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.



déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.



remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.



remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.



La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.



La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2.



Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3.



Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le titre,



le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.



Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'abrégé,



le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant



le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la Figure n°



suggérée par le déposant.



parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.



parce que cette figure caractérise mieux l'invention.



Aucune des figures n'est à publier.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/EP 00/03734

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08F255/02 C08F255/00 C08K5/134 C09J151/06 C09D151/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08F C08L C08K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 659 784 A (SOLVAY) 28 juin 1995 (1995-06-28)	1,2, 4-11, 13-17, 19,20 3,12
Y	* page 3, ligne 56 - page 4, ligne 6 ; page 6, ligne 23-43 ; page 4, ligne 37 - page 5, ligne 7 ; page 5, ligne 24-56 ; page 2, ligne 35-36 ; exemples *	
X	--- EP 0 849 318 A (MONTELL NORTH AMERICA INC) 24 juin 1998 (1998-06-24) * exemples 1,4 ; page 3, ligne 36-46 * --- -/-	1,2,4, 9-11,14, 15

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

3 août 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

18. 09. 2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hammond, A

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 185 (C-428), 13 juin 1987 (1987-06-13) & JP 62 011703 A (UBE IND LTD), 20 janvier 1987 (1987-01-20) abrégé ---	1,4-6,9, 10,14
X	EP 0 286 734 A (STAMICARBON) 19 octobre 1988 (1988-10-19) * revendications 1-3 ; exemples 1-15 *	1,4-7,9, 10,13-15
Y	US 4 668 721 A (SELTZER RAYMOND ET AL) 26 mai 1987 (1987-05-26) * colonne 15, ligne 4-5 ; revendications 10-12 * -----	3,12

THIS PAGE BLANK (USPTO)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres des familles de brevets

Demande internationale No

PCT/EP 00/03734

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0659784 A	28-06-1995	BE 1007888 A	14-11-1995
		BR 9405248 A	01-08-1995
		CA 2139015 A	28-06-1995
		DE 69420825 D	28-10-1999
		DE 69420825 T	27-04-2000
		EP 0926171 A	30-06-1999
		ES 2139048 T	01-02-2000
		JP 7216032 A	15-08-1995
		US 5650468 A	22-07-1997
		US 5969050 A	19-10-1999
EP 0849318 A	24-06-1998	US 5859104 A	12-01-1999
		AT 195137 T	15-08-2000
		AU 4845797 A	25-06-1998
		BR 9706377 A	18-05-1999
		CA 2225141 A	19-06-1998
		CN 1185459 A	24-06-1998
		DE 69702694 D	07-09-2000
		JP 10176093 A	30-06-1998
JP 62011703 A	20-01-1987	JP 5074604 B	18-10-1993
EP 0286734 A	19-10-1988	AT 83250 T	15-12-1992
		CN 88102228 A,B	02-11-1988
		IN 171050 A	04-07-1992
		JP 64000110 A	05-01-1989
		US 5021510 A	04-06-1991
		US 5180788 A	19-01-1993
US 4668721 A	26-05-1987	US 4590231 A	20-05-1986
		CA 1272832 A	14-08-1990
		DE 3469747 D	14-04-1988
		EP 0138767 A	24-04-1985
		HK 77890 A	05-10-1990
		JP 1893296 C	26-12-1994
		JP 6018936 B	16-03-1994
		JP 60101132 A	05-06-1985
		SG 63090 G	23-11-1990
		US 4649221 A	10-03-1987
		US 4691015 A	01-09-1987

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire S 98/54	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après	
Demande internationale n° PCT/EP 00/ 03734	Date du dépôt international(jour/mois/année) 25/04/2000	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 29/04/1999
Déposant SOLVAY (SOCIETE ANONYME) et al.		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

- a. En ce qui concerne la langue, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.
- ☐ la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.
- b. En ce qui concerne les séquences de nucléotides ou d'acides aminés divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :
- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le titre,

- ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.
- ☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'abrégé,

- ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant
- ☐ le text (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la Figure n°

- ☐ suggérée par l déposant.
- ☐ parce que l déposant n'a pas suggéré d figure.
- ☐ parce que cette figure caractéris mieux l'invention.

☐ Aucun des figures n'est à publi r.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08F255/02 C08F255/00 C08K5/134 C09J151/06 C09D151/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08F C08L C08K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 659 784 A (SOLVAY) 28 juin 1995 (1995-06-28)	1,2, 4-11, 13-17, 19,20 3,12
Y	* page 3, ligne 56 - page 4, ligne 6 ; page 6, ligne 23-43 ; page 4, ligne 37 - page 5, ligne 7 ; page 5, ligne 24-56 ; page 2, ligne 35-36 ; exemples *	
X	EP 0 849 318 A (MONTELL NORTH AMERICA INC) 24 juin 1998 (1998-06-24) * exemples 1,4 ; page 3, ligne 36-46 * -/--	1,2,4, 9-11,14, 15

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

3 août 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

10/08/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hammond, A

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 185 (C-428), 13 juin 1987 (1987-06-13) & JP 62 011703 A (UBE IND LTD), 20 janvier 1987 (1987-01-20) abrégé ---	1,4-6,9, 10,14
X	EP 0 286 734 A (STAMICARBON) 19 octobre 1988 (1988-10-19) * revendications 1-3 ; exemples 1-15 * ---	1,4-7,9, 10,13-15
Y	US 4 668 721 A (SELTZER RAYMOND ET AL) 26 mai 1987 (1987-05-26) * colonne 15, ligne 4-5 ; revendications 10-12 * -----	3,12

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/03734

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0659784	A	28-06-1995	BE 1007888 A	14-11-1995
			BR 9405248 A	01-08-1995
			CA 2139015 A	28-06-1995
			DE 69420825 D	28-10-1999
			DE 69420825 T	27-04-2000
			EP 0926171 A	30-06-1999
			ES 2139048 T	01-02-2000
			JP 7216032 A	15-08-1995
			US 5650468 A	22-07-1997
			US 5969050 A	19-10-1999
EP 0849318	A	24-06-1998	US 5859104 A	12-01-1999
			AU 4845797 A	25-06-1998
			BR 9706377 A	18-05-1999
			CA 2225141 A	19-06-1998
			CN 1185459 A	24-06-1998
			JP 10176093 A	30-06-1998
JP 62011703	A	20-01-1987	JP 5074604 B	18-10-1993
EP 0286734	A	19-10-1988	AT 83250 T	15-12-1992
			CN 1018458 B	30-09-1992
			IN 171050 A	04-07-1992
			JP 64000110 A	05-01-1989
			US 5021510 A	04-06-1991
			US 5180788 A	19-01-1993
US 4668721	A	26-05-1987	US 4590231 A	20-05-1986
			CA 1272832 A	14-08-1990
			DE 3469747 D	14-04-1988
			EP 0138767 A	24-04-1985
			HK 77890 A	05-10-1990
			JP 1893296 C	26-12-1994
			JP 6018936 B	16-03-1994
			JP 60101132 A	05-06-1985
			SG 63090 G	23-11-1990
			US 4649221 A	10-03-1987
			US 4691015 A	01-09-1987

THIS PAGE BLANK (USPTO)



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : C08F 255/02, 255/00, C08K 5/134, C09J 151/06, C09D 151/06	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/66642 (43) Date de publication internationale: 9 novembre 2000 (09.11.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/EP00/03734 (22) Date de dépôt international: 25 avril 2000 (25.04.00) (30) Données relatives à la priorité: 09900310 29 avril 1999 (29.04.99) BE (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SOLVAY (SOCIÉTÉ ANONYME) [BE/BE]; Rue du Prince Albert 33, B-1050 Bruxelles (BE). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): COLLARD, Marie-Paule [BE/BE]; Streekbaan 89, B-1800 Vilvoorde (BE). WAUTIER, Henri [BE/BE]; Rue Louis Catala 19, B-7090 Braine-Le-Comte (BE). FASSIAU, Eric [BE/BE]; Streekbaan 112, B-1800 Vilvoorde (BE). VAN-DEVYVER, Eric [BE/BE]; Avenue Edouard Speeckaert 112, B-1200 Woluwe-Saint-Lambert (BE). (74) Mandataires: DUFRASNE, Eugène etc.; Département de la Propriété Industrielle, Rue de Ransbeek 310, B-1120 Bruxelles (BE).		(81) Etats désignés: AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.</i>
(54) Title: POLYOLEFIN COMPOSITIONS, METHOD FOR THE PRODUCTION AND USE THEREOF		
(54) Titre: COMPOSITIONS DE POLYOLEFINES, PROCÉDE POUR LEUR PRÉPARATION ET UTILISATION DE CELLES-CI		
(57) Abstract		
<p>The invention relates to compositions comprising one or several olefin polymers which are functionalized by at least one functionalizing agent chosen from carboxyl acid and the esters, anhydrides and metal salts thereof in addition to one or more stabilizing agents, comprising one or several phenol groups which are sterically congested and a maximum of one ester function. The invention also relates to a method for the production and use thereof in recording the number of olefin polymers with polymers, fillers and metal substrates which are incompatible with the olefin polymers.</p>		
(57) Abrégé		
<p>Compositions comprenant un ou plusieurs polymères d'oléfine fonctionnalisés par au moins un agent de fonctionnalisation choisi parmi les acides carboxyliques, leurs esters, leurs anhydrides et leurs sels métalliques et un ou plusieurs agents stabilisants comportant un ou plusieurs groupements phénols stériquement encombrés et au plus une fonction ester. Procédé pour leur préparation et utilisation de celles-ci pour compatibiliser les polymères d'oléfine avec des polymères, des matières de charge et des substrats métalliques qui sont incompatibles avec les polymères d'oléfine.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce		de Macédoine	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun			PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

Compositions de polyoléfines, procédé pour leur préparation et utilisation de celles-ci

La présente invention concerne des compositions stabilisées de polyoléfines fonctionnalisées et notamment des compositions stabilisées de polyoléfines fonctionnalisées par des groupes acides carboxyliques, leurs esters, leurs anhydrides ou leurs sels métalliques. Elle concerne également un procédé pour leur préparation et leur utilisation.

Les polyoléfines fonctionnalisées sont largement utilisées, notamment comme adhésif entre une couche de polyéthylène (PE) et une couche en résine époxy, par exemple pour le revêtement de tubes. En pratique, tous les matériaux plastiques subissent des phénomènes d'oxydation, communément repris sous la terminologie "phénomène de vieillissement". Pour retarder ces phénomènes, la méthode la plus usitée est l'addition d'agents antioxydants ou stabilisants.

Pour les polyéthylènes, des antioxydants phénoliques sont utilisés comme stabilisant, cependant leur combinaison avec des stabilisants de type phosphites est généralement plus efficace, voir US 4,290,941. Une combinaison fréquemment utilisée est par exemple un mélange de pentaérythrityle tétrakis-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphénylpropionate) et de tris-(2,4-di-t-butylphényl)-phosphite.

Le problème qui se pose dans le cas d'adhésifs stabilisés de cette façon, à base de polyoléfines fonctionnalisées par des groupes acides ou anhydrides, par exemple du polyéthylène fonctionnalisé anhydride maléique, est une perte d'adhérence à long terme. De plus, ces compositions sont soumises à une perte de stabilité thermique et à une augmentation de la viscosité en présence d'humidité (perte de stabilité rhéologique), ce phénomène étant d'ailleurs accéléré par une augmentation de la température.

La présente invention vise à remédier à ces inconvénients par de nouvelles compositions de polyoléfines fonctionnalisées présentant une meilleure stabilité thermique, une meilleure stabilité rhéologique et offrant une meilleure adhérence à long terme.

Un aspect de la présente invention concerne par conséquent des compositions comprenant un ou plusieurs polymères d'oléfine fonctionnalisés par au moins un agent de fonctionnalisation choisis parmi les acides carboxyliques,

leurs esters, leurs anhydrides et leurs sels métalliques et un ou plusieurs agents stabilisants comportant un ou plusieurs groupements phénols stériquement encombrés et au plus une fonction ester.

Ces compositions fonctionnalisées présentent une meilleure stabilité
5 rhéologique et offrent une meilleure adhérence à long terme.

De plus, ces compositions ne sont plus soumises à une perte de stabilité thermique ni à une augmentation de la viscosité en présence d'humidité.

Les agents stabilisants comportant un ou plusieurs groupements phénols stériquement encombrés et au plus une fonction ester sont choisis parmi les agents
10 stabilisants comportant un ou plusieurs groupements phénols stériquement encombrés et contenant une fonction ester et parmi les agents stabilisants comportant un ou plusieurs groupements phénols stériquement encombrés et ne contenant pas de fonction ester.

Par fonction ester, on entend désigner aux fins de la présente invention, la
15 fonction ester dérivée de la fonction acide carboxylique au sens classique de la chimie organique (R-CO-O-R').

Parmi les agents stabilisants comportant un ou plusieurs groupements phénols stériquement encombrés et contenant une fonction ester, on peut citer par exemple le stéaryl-béta-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphényl)-propionate.

Parmi les agents stabilisants comportant un ou plusieurs groupements
20 phénols stériquement encombrés et ne contenant pas de fonction ester, on peut citer par exemple le 1,1,3-tris(2-méthyl-4-hydroxy-5-t-butylphényl)butane, le 2,2'-isobutylidène-bis-(4,6-diméthylphénol), le 2,2'-méthylène-bis-(6-t-butyl-4-méthylphénol), le 2,6-bis-(alpha-méthylbenzyl)-4-méthylphénol, le 4,4'-thio-bis-(6-t-butyl-m-crésol), le 2,2'-méthylène-bis-(4-méthyl-6-nonylphénol), le diisobutyl-
25 nonylphénol, le tris-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurate, le 1,3,5-tris-(4-t-butyl-3-hydroxy-2,6-diméthylbenzyl)-1,3,5-triazine-2,4,6-(1H,3H,5H)-trione, le 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)benzène, de même que leurs mélanges.

De préférence, au moins un des agents stabilisants ne contient pas de
30 fonction ester. De manière particulièrement préférée, au moins un des agents stabilisant est le 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)benzène (IRGANOX®1330). De manière tout particulièrement préférée, les compositions selon l'invention comprennent à titre d'agent stabilisant unique, le 1,3,5-triméthyl-
35 2,4,6-tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)benzène.

Les quantités d'agent stabilisant mises en œuvre dans les compositions de la présente invention dépendent de différents facteurs, par exemple de la quantité d'initiateur radicalaire utilisée, de l'application prévue pour les compositions et de la nature de l'agent de fonctionnalisation. La quantité d'agent stabilisant est
5 comprise généralement entre 0,001 et 1 % en poids.

Généralement, la quantité d'agent stabilisant est supérieure ou égale à 0,001 %, de préférence supérieure ou égale à 0,01 %, de manière particulièrement préférée supérieure ou égale à 0,1 % en poids.

Généralement, la quantité d'agent stabilisant est inférieure ou égale à 1 %,
10 de préférence inférieure ou égale à 0,75 %, de manière particulièrement préférée inférieure ou égale à 0,5 % en poids.

Les polymères d'oléfine fonctionnalisés par des agents de fonctionnalisation choisis parmi les acides carboxyliques, leurs esters, leurs anhydrides et leurs sels métalliques peuvent être obtenus par des techniques
15 connues, par exemple par copolymérisation ou, de préférence, par greffage. Ils sont dérivés de polymères d'oléfines linéaires contenant de 2 à 8 atomes de carbone telles que l'éthylène, le propylène, le 1-butène, le 1-pentène, le 1-hexène et le 1-octène. Les oléfines linéaires contiennent de préférence de 2 à 6 atomes de carbone, plus particulièrement de 2 à 4 atomes de carbone.

Les polymères d'oléfine (polyoléfines) peuvent être sélectionnées parmi les
20 homopolymères des oléfines précitées et parmi les copolymères de ces oléfines, en particulier des copolymères d'éthylène ou de propylène avec un ou plusieurs comonomères. Les comonomères constitutifs sont avantageusement choisis parmi les oléfines décrites ci-dessus et parmi les dioléfines comprenant de 4 à 18
25 atomes de carbone, telles que le 4-vinylcyclohexène le dicyclopentadiène, le méthylène- et l'éthylidène-norbornène, le 1,3-butadiène, l'isoprène et le 1,3-pentadiène.

De préférence, les polyoléfines sont choisies parmi les polymères du propylène et les polymères de l'éthylène, en particulier l'homopolymère de
30 l'éthylène, l'homopolymère du propylène, les copolymères de l'éthylène, les copolymères du propylène, les copolymères d'éthylène et de propylène et leurs mélanges.

Les polymères du propylène sont le plus souvent choisis parmi les homopolymères et les copolymères du propylène dont l'indice de fluidité (MFI),
35 mesuré à 230 °C, sous une charge de 2,16 kg selon la norme ASTM D 1238 (1986) est compris entre 0,1 et 100 dg/min.

Les polymères de l'éthylène sont le plus souvent choisis parmi les homopolymères et les copolymères de l'éthylène présentant une masse volumique standard comprise entre 915 et 960 kg/m³ et un indice de fluidité (mesuré à 190 °C sous une charge de 5 kg) compris entre 0,1 et 200 dg/min.

- 5 Les homopolymères et copolymères de l'éthylène sont particulièrement préférés. Ceux-ci présentent avantageusement une masse volumique standard d'au moins 915 kg/m³, en particulier d'au moins 936 kg/m³. La masse volumique standard ne dépasse pas, en général, 960 kg/m³, de préférence pas 953 kg/m³. Les homopolymères et copolymères de l'éthylène présentent en outre
- 10 habituellement un indice de fluidité (mesuré à 190 °C sous une charge de 5 kg) d'au moins 0,1 dg/min, de préférence d'au moins 2 dg/min. L'indice de fluidité ne dépasse pas, le plus souvent, 200 dg/min, plus particulièrement pas 40 dg/min.

- L'agent de fonctionnalisation est en général un composé comprenant une insaturation vinylique et éventuellement un ou plusieurs noyaux aromatiques et/ou
- 15 un ou plusieurs groupements carbonyle. L'agent de fonctionnalisation peut par exemple être choisi parmi les acides insaturés mono- ou dicarboxyliques et leurs dérivés, les anhydrides insaturés d'acide mono- ou dicarboxyliques et leurs dérivés, les esters insaturés d'acide mono- ou dicarboxyliques et leurs dérivés, les sels métalliques insaturés d'acide mono- ou dicarboxyliques et leurs dérivés. Les
- 20 agents de fonctionnalisation comprennent de préférence de 3 à 20 atomes de carbone. On peut citer comme exemples typiques l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, l'acide citraconique, l'anhydride maléique, l'anhydride itaconique, l'anhydride crotonique, l'anhydride citraconique et leur mélanges. On préfère
- 25 tout particulièrement l'anhydride maléique.

- D'une manière particulièrement préférée, dans les compositions selon l'invention, au moins un des polymères d'oléfine fonctionnalisés par au moins un agent de fonctionnalisation choisi parmi les acides carboxyliques, leurs esters, leurs anhydrides et leurs sels métalliques est un polymère d'éthylène
- 30 fonctionnalisé par de l'anhydride maléique.

D'une manière tout particulièrement préférée, dans les compositions selon l'invention, le seul polymère d'oléfine fonctionnalisé est un polymère d'éthylène fonctionnalisé par de l'anhydride maléique.

- L'anhydride maléique est habituellement présent dans le polymère
- 35 d'éthylène fonctionnalisé en une quantité de 0,001 à 5 % en poids, de préférence de 0,01 à 3 % en poids et en particulier de 0,05 à 1 % en poids.

Le polymère d'éthylène fonctionnalisé avec de l'anhydride maléique présente avantageusement une masse volumique standard d'au moins 915 kg/m³, en particulier d'au moins 936 kg/m³. La masse volumique standard ne dépasse pas, en général, 960 kg/m³, de préférence pas 953 kg/m³. Il présente en outre
5 habituellement un indice de fluidité (mesuré à 190 °C sous une charge de 5 kg) d'au moins 0,1 dg/min, de préférence d'au moins 2 dg/min. L'indice de fluidité ne dépasse pas, le plus souvent, 50 dg/min, plus particulièrement pas 22 dg/min.

Les compositions selon l'invention peuvent éventuellement contenir en outre des additifs usuels des polyoléfines en une quantité allant jusqu'à 10 % en
10 poids, tels que des antioxydants supplémentaires, des lubrifiants, des matières de charge, des colorants, des agents nucléants, des agents anti-UV, des agents antiacides, comme le stéarate de calcium, des agents de modification de la cristallinité, comme un copolymère d'éthylène et d'acrylate de n-butyle ou d'éthyle, des désactivateurs de métaux ou des agents antistatiques.

15 Une forme de réalisation de la présente invention prévoit la dilution des compositions décrites ci-dessus dans un ou plusieurs polymères d'oléfine non fonctionnalisés. Dans le cas des polymères d'oléfine non fonctionnalisés, il s'agit essentiellement des composés mentionnés précédemment ou de leurs mélanges. La composition peut être diluée jusqu'à 20 fois, c'est-à-dire en y ajoutant jusqu'à
20 95 % en poids d'au moins un polymère d'oléfine non fonctionnalisé, de préférence jusqu'à 10 fois, c'est-à-dire en y ajoutant jusqu'à 90 % en poids d'au moins un polymère d'oléfine non fonctionnalisé, de manière plus que préférée jusqu'à 5 fois, c'est-à-dire en y ajoutant jusqu'à 80 % en poids d'au moins un polymère d'oléfine non fonctionnalisé.

25 Les compositions selon l'invention peuvent être préparées par tout procédé comme notamment les procédés en solution, les procédés se déroulant dans un malaxeur par exemple un malaxeur BRABENDER® ou les procédés se déroulant en extrudeuse. De bons résultats sont habituellement obtenus si les compositions selon l'invention sont préparées au moyen du procédé selon
30 l'invention.

L'invention concerne aussi l'utilisation d'un ou de plusieurs agents stabilisants comportant un ou plusieurs groupements phénols stériquement encombrés et au plus une fonction ester pour la stabilisation de polymères d'oléfine fonctionnalisés par au moins un agent de fonctionnalisation choisi parmi
35 les acides carboxyliques, leurs esters, leurs anhydrides et leurs sels métalliques.

Les agents stabilisants comportant un ou plusieurs groupements phénols stériquement encombrés et au plus une fonction ester utilisés pour la stabilisation sont ceux identifiés ci-dessus.

5 Les polymères d'oléfine que l'on peut stabiliser sont ceux identifiés ci-dessus.

L'invention concerne également un procédé de préparation de compositions stabilisées comprenant un ou plusieurs polymères d'oléfine fonctionnalisés et un ou plusieurs agents stabilisants, selon lequel on mélange en fondu dans une extrudeuse à vis, un ou plusieurs polymères d'oléfine, un ou
10 plusieurs agents de fonctionnalisation, un ou plusieurs initiateurs radicalaires, un ou plusieurs agents stabilisants comportant un ou plusieurs groupements phénols stériquement encombrés et au plus une fonction ester, et éventuellement un ou plusieurs additifs.

Les agents stabilisants comportant un ou plusieurs groupements phénols stériquement encombrés et au plus une fonction ester pouvant être introduits dans
15 l'extrudeuse sont ceux identifiés ci-dessus.

Un cas préféré est celui où au moins un des agents stabilisants introduit dans l'extrudeuse ne contient pas de fonction ester. Un cas particulièrement préféré est celui où au moins un des agents stabilisants introduit dans l'extrudeuse
20 est le 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)benzène. Un cas tout particulièrement préféré est celui où le 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)benzène est introduit dans l'extrudeuse à titre d'agent stabilisant unique.

Les agents stabilisants sont habituellement employés en une quantité
25 comprise entre 0,001 et 1 % en poids, de préférence entre 0,01 et 0,75 % en poids et de manière particulièrement préférée entre 0,1 et 0,5 % en poids.

Ces polymères d'oléfine sont ceux identifiés ci-dessus.

Un procédé préféré est celui dans lequel au moins un des polymères d'oléfine introduit dans l'extrudeuse est un polymère d'éthylène présentant une
30 masse volumique standard de 915 à 960 kg/m³ et un indice de fluidité, mesuré à 190 °C sous une charge de 5 kg, de 0,1 à 200 dg/min.

Les agents de fonctionnalisation pouvant être introduits dans l'extrudeuse sont choisis parmi les acides carboxyliques, leurs esters, leurs anhydrides et leurs sels métalliques et sont essentiellement ceux indiqués précédemment.

35 Une variante préférée du procédé est celle où au moins un des agents de fonctionnalisation introduit dans l'extrudeuse est l'anhydride maléique.

Une variante tout particulièrement préférée est celle où le seul agent de fonctionnalisation introduit dans l'extrudeuse est l'anhydride maléique.

Les agents de fonctionnalisation peuvent être introduits dans l'extrudeuse soit à l'état solide, soit à l'état fondu. Dans ce dernier cas, il est nécessaire de
5 disposer d'un système d'introduction maintenu à une température supérieure à la température de fusion de l'agent de fonctionnalisation.

Les agents de fonctionnalisation sont généralement utilisés en une quantité de 0,001 à 20 % en poids, de préférence de 0,05 à 10 % en poids et en particulier de 0,01 à 5 % en poids.

10 La réaction de greffage dans le procédé selon l'invention a lieu sous l'effet d'un initiateur radicalaire. On utilise de préférence des peroxydes organiques à titre d'initiateur radicalaire. On peut citer comme exemples typiques le peroxyde de t-butylcumyle, le 1,3-di(2-t-butylperoxyisopropyl)benzène, le 3,5-bis(t-butylperoxy)-3,5-diméthyl-1,2-dioxolane, le peroxyde de di-t-butyle, le 2,5-
15 diméthyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane, le p-menthane hydroperoxyde, le pinane hydroperoxyde, le diisopropylbenzène mono- α -hydroperoxyde, l'hydroperoxyde de cumène, le t-butylhydroperoxyde et leurs mélanges. L'initiateur radicalaire préféré est le 2,5-diméthyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane.

L'initiateur radicalaire est en général mis en œuvre dans le procédé selon
20 l'invention en une quantité suffisante pour permettre d'effectuer le greffage. La quantité est habituellement comprise entre 0,0001 % et 1 %, de préférence entre 0,001 et 0,5 %, de manière particulièrement préférée entre 0,01 et 0,1 % en poids.

La température de mise en œuvre du procédé est en général supérieure à
25 la température de fusion et inférieure à la température de décomposition de la polyoléfine et de la polyoléfine fonctionnalisée, le cas échéant si possible à une température optimale pour l'initiateur radicalaire. Le procédé selon l'invention implique généralement des températures de mise en œuvre dans la gamme de 120 °C à 290 °C, de préférence dans la gamme de 140 à 250 °C et d'une manière
30 particulièrement préférée dans la gamme de 160 à 220 °C.

Au cours du procédé, on peut éventuellement introduire en outre à un moment quelconque par exemple jusqu'à 10 % en poids d'additifs usuels des polyoléfines, choisis parmi ceux cités ci-dessus.

Le procédé peut également prévoir la dilution de la composition dans un
35 ou plusieurs polymères d'oléfine non fonctionnalisés. Les polymères d'oléfine non fonctionnalisés sont pour l'essentiel les composés mentionnés précédemment ou

leurs mélanges. La composition peut être diluée jusqu'à 20 fois, c'est-à-dire en y ajoutant jusqu'à 95 % en poids d'au moins un polymère d'oléfine non fonctionnalisé, de préférence jusqu'à 10 fois, c'est-à-dire en y ajoutant jusqu'à 90 % en poids d'au moins un polymère d'oléfine non fonctionnalisé, de manière
5 plus que préférée jusqu'à 5 fois, c'est-à-dire en y ajoutant jusqu'à 80 % en poids d'au moins un polymère d'oléfine non fonctionnalisé.

La dilution de la composition peut avoir lieu en continu dans l'extrudeuse à vis dans laquelle a lieu la préparation de la composition stabilisée. Elle peut également avoir lieu dans un dispositif séparé de la dite extrudeuse, par exemple
10 dans une seconde extrudeuse, éventuellement après granulation de la composition stabilisée.

En général, l'ordre d'introduction des réactifs n'est pas critique. L'agent de fonctionnalisation, l'agent stabilisant et l'initiateur radicalaire peuvent être introduits en même temps ou indépendamment dans un ordre quelconque et
15 éventuellement de manière fractionnée. L'agent stabilisant est de préférence introduit après l'agent de fonctionnalisation et l'initiateur radicalaire, de manière particulièrement préférée après la zone de réaction.

D'une manière tout particulièrement préférée, le procédé de préparation de compositions stabilisées selon l'invention comprend les étapes suivantes :

20 a) alimentation, sous une atmosphère d'azote, d'un ou de plusieurs polymères d'oléfine et de 0,001 à 20 % en poids, d'agent de fonctionnalisation, dans une extrudeuse à vis jumelées co-rotatives, équipée d'une série d'éléments de mélange associés à des pas gauches,

b) alimentation de 0,0001 à 1 % en poids d'un initiateur radicalaire,
25 éventuellement dilué dans un ou plusieurs polymères d'oléfine ou éventuellement introduit par pulvérisation,

c) mélange d'un ou de plusieurs polymères d'oléfine fondus, de l'agent de fonctionnalisation et de l'initiateur radicalaire dans l'extrudeuse pendant une durée suffisante pour greffer au moins une partie de l'agent de fonctionnalisation sur
30 le(s) polymère(s) d'oléfine fondu(s),

d) alimentation dans l'extrudeuse de 0,001 à 1 % en poids, d'agent stabilisant et éventuellement d'un ou de plusieurs autres additifs, éventuellement dilués dans un ou plusieurs polymères d'oléfine,

e) dévolatilisation des matières volatiles par une étape subséquente de
35 dévolatilisation à l'air sec chaud dans une zone de décompression de l'extrudeuse,

f) dilution éventuelle par des polymères d'oléfine non fonctionnalisés,

g) évacuation de la composition finale.

Une extrudeuse à vis dans le sens de la présente invention comporte au moins les parties suivantes : une zone d'alimentation, une zone de réaction et, à sa sortie, une zone d'évacuation précédée d'une zone de compression, cette dernière
5 forçant la masse fondue à passer au travers de la zone d'évacuation.

En pratique, toutes les étapes peuvent être réalisées dans une extrudeuse à vis, mono- ou bi-vis co-rotatives ou contra-rotatives, qui comporte en général, en plus des zones citées ci-dessus, facultativement, un ou plusieurs dispositifs d'alimentation en différé pour l'introduction séparée de la ou des polyoléfines, des
10 agents de fonctionnalisation, de l'initiateur radicalaire et/ou de l'agent stabilisant, un ou plusieurs éléments de vis permettant la propagation de la matière à extruder, une ou plusieurs zones d'échauffement permettant la fusion des constituants et une ou plusieurs zones de dévolatilisation. Le cas échéant la composition peut encore être diluée dans une zone permettant l'introduction de
15 polyoléfine non fonctionnalisée par un dispositif d'alimentation approprié. La zone d'évacuation peut en outre être suivie d'un dispositif de granulation.

Le procédé selon l'invention est avantageusement utilisé pour la préparation des compositions selon l'invention.

Finalement, un aspect supplémentaire prévoit l'utilisation des compositions conformes à la présente invention pour compatibiliser des polymères d'oléfine
20 avec des polymères, des matières de charge et des substrats métalliques qui sont incompatibles avec les polymères d'oléfine.

Des polymères incompatibles sont par exemple les résines époxy, les résines fluorés et particulièrement le poly(fluorure de vinylidène), les polyamides
25 et les polyesters.

De préférence, les compositions selon l'invention sont utilisées pour compatibiliser les polymères d'oléfine avec les résines époxy.

Des matières de charge incompatibles sont par exemple des fibres naturelles, comme le lin, le chanvre, la jute et la cellulose, ainsi que les fibres de
30 verre, le verre, la silice, le talc, le carbonate de calcium et le noir de carbone. Des substrats métalliques sont par exemple l'acier ou l'aluminium.

Des utilisations préférées des compositions selon l'invention sont l'adhésion multicouche et le revêtement multicouche de tubes en acier.

Les exemples suivants servent à illustrer la présente invention sans pour
35 autant en limiter la portée.

Les significations des notations employées, les unités exprimant les grandeurs mentionnées et les méthodes de mesure de ces grandeurs sont explicitées ci-dessous.

5 Masse volumique standard (MVS) de la polyoléfine exprimée en kg/m^3 , mesurée selon la norme ISO 1183 (1987)

L'indice de fluidité de la polyoléfine (MI_5) est déterminé à 190°C sous une charge de 5 kg, filière 8/2 mm selon la norme ISO 1133 (1991).

10 La teneur en AM greffée est évaluée par spectroscopie IR. Deux films sont réalisés par échantillon et analysés directement après pressage puis après dégazage pendant 1 h à 120°C sous vide afin d'éliminer, si nécessaire, l'anhydride libre résiduel. Le taux d'AM, mesuré par IR, est exprimé par le rapport entre l'absorbance du carbonyle (1785 cm^{-1}) et l'absorbance à 3610 cm^{-1} , caractéristique du PE. Le taux d'acide est exprimé par le rapport entre l'absorbance à 1715 cm^{-1} et l'absorbance à 3610 cm^{-1} . Les valeurs obtenues sont
15 converties en % en poids d'anhydride maléique greffé en exploitant une relation basée sur un étalonnage titrimétrique. L'anhydride maléique libre est décelé par les bandes caractéristiques à 895, 840 et/ou 700 cm^{-1} .

La stabilité thermique est déterminée par la mesure de la période d'induction sous oxygène à 210°C selon la norme ASTM D 3895 (1992).

20 La force de pelage a été évaluée sur des plaquettes tricouches de $5 \times 15\text{ cm}$. Les plaquettes métalliques de $5 \times 15 \times 3\text{ mm}$ sont sablées au maximum 24 h avant le revêtement. A 200°C , une couche de primer époxy de $100\text{ }\mu\text{m}$ environ est appliquée par poudrage électrostatique. La plaquette est placée dans un moule à cadre préalablement chauffé à 200°C . Un film de la
25 composition adhésive des exemples ci-dessous de $250\text{ }\mu\text{m}$ environ d'épaisseur est appliqué, puis une plaque de PE ELTEX[®] GTB 201 de 3 mm d'épaisseur environ. La force de pelage est alors mesurée selon la norme DIN 30670 (1991).

Dans les exemples qui suivent, la résine de base est la résine de polyéthylène ELTEX[®] PEHD A 4090 P de MI_5 29 dg/min et de masse
30 volumique standard 952 kg/m^3 . L'anhydride maléique (AM) est broyé. Le peroxyde est le 2,5-diméthyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane (DHBP-PEROXYD CHEMIE). Après le greffage, les produits sont séchés à l'étuve à 80°C , sous vide pendant 16 h pour éliminer l'AM libre.

Exemple 1

35 Un échantillon de polyéthylène ELTEX[®] A 4090 P fonctionnalisé à l'anhydride maléique en absence de tout stabilisant, contenant 1 % d'anhydride

maléique greffé et présentant un indice de fluidité de 6,6 dg/min avant et après hydrolyse, est mélangé sur un malaxeur BRABENDER® à 180 °C, 50 rotations par minute, pendant 6 min, en présence de 3 g/kg du stabilisant 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl) benzène (stabilisant A).

- 5 La moitié de l'échantillon est hydrolysée en présence de vapeur d'eau pendant 7 jours à 100 °C puis séchée sous vide une nuit à 85 °C.

Des mesures de fluidité et de stabilité thermique ont été réalisées sur les échantillons tels quels et sur les échantillons après hydrolyse. Les résultats de ces mesures sont récapitulés au tableau I.

10 Exemple 2 (comparatif)

On procède de la même manière qu'à l'exemple 1 sauf que le stabilisant mis en oeuvre est le stabilisant pentaérythrityl tétrakis-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphénylpropionate) (stabilisant B).

- 15 Les résultats des mesures de fluidité et de stabilité thermique sont récapitulés au tableau I.

Tableau I

composition	MI ₅ sans hydrolyse, dg/min	MI ₅ après hydrolyse, dg/min	Stabilité thermique sans hydrolyse, min	Stabilité thermique après hydrolyse, min
Exemple 1	7,1	6,4	18,8	15,4
Exemple 2 (comparatif)	7,2	0,1	18	0

De l'analyse des résultats, il apparaît que les compositions selon l'invention présentent une fluidité et une stabilité thermique constantes à long terme.

Exemple 3

- 20 Un mélange de polyéthylène linéaire de haute densité (PEHD), commercialisé sous la marque ELTEX® A 4090 P, et d'anhydride maléique à l'état solide, à une teneur de 0,4 % en poids, est alimenté dans une extrudeuse double vis co-rotative Krupp Werner & Pfleiderer ZSK58.

- 25 L'extrudeuse est aménagée de manière à ce qu'elle comprenne successivement les zones suivantes :

- (1) Zone d'alimentation principale
- (2) Zone d'échauffement pourvue d'un orifice d'alimentation
- (3) Zone de réaction pourvue d'un orifice d'alimentation

(4) Zone de dégazage pour évacuer les matières volatiles

(5) Zone de compression

(6) Zone d'évacuation.

Le PEHD, mélangé à l'anhydride maléique est alimenté dans la zone d'alimentation principale, sous courant d'azote. Le peroxyde est alimenté dans la trémie principale au niveau de la zone d'alimentation à une teneur de 0,045 % en poids, sous forme de mélange maître avec le PEHD. Le stabilisant 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-t-butyl-4-hydroxyphényl)benzène (Stabilisant A) est additionné dans la zone 3 à une teneur de 0,3 % en poids, dans un mélange maître PEHD/stabilisant concentré 10 fois.

Les autres conditions opératoires sont les suivantes :

Profil de température : 210 °C

Débit de 180 kg/h

Vitesse de vis : 300 tours par minute

Le polyéthylène fonctionnalisé contient 0,5 % en poids d'anhydride maléique et présente un indice de fluidité MI₅ de 20 dg/min ainsi qu'une stabilité thermique de 20 min.

La force de pelage a été évaluée comme décrit ci-dessus, sur l'échantillon tel quel et sur l'échantillon vieilli 15 jours à 80 °C dans l'eau. Les résultats des forces de pelage mesurées à 23 °C et 80 °C sont présentés au tableau II ci-dessous.

Exemple 4 (comparatif)

On procède de la manière décrite à l'exemple 3, sauf que le stabilisant mis en oeuvre est le stabilisant pentaérythrile tétrakis-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphénylpropionate) (Stabilisant B), toutes les autres conditions étant identiques.

Les résultats des forces de pelage mesurées à 23 °C et 80 °C sont présentés au tableau II ci-dessous.

Tableau II

Composition	Force de pelage à 23 °C (N/50mm)		Force de pelage à 80 °C (N/50mm)	
	23 °C	23 °C et vieillis 15 j à 80 °C dans l'eau	80 °C	80 °C et vieillis 15 j à 80 °C dans l'eau
Exemple 3	1150	1150	562	429
Exemple 4 (comparatif)	1200	195	550	100

De l'analyse de ces résultats, on peut constater que les compositions selon l'invention offrent une meilleure adhérence à long terme.

REVENDICATIONS

1 - Compositions comprenant un ou plusieurs polymères d'oléfine fonctionnalisés par au moins un agent de fonctionnalisation choisi parmi les acides carboxyliques, leurs esters, leurs anhydrides et leurs sels métalliques et un ou
5 plusieurs agents stabilisants comportant un ou plusieurs groupements phénols stériquement encombrés et au plus une fonction ester.

2 - Compositions selon la revendication 1, caractérisées en ce qu'au moins un des agents stabilisants ne contient pas de fonction ester.

3 - Compositions selon la revendication 2, caractérisées en ce qu'au moins
10 un des agents stabilisants est le 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)benzène.

4 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisées en ce que la quantité d'agent stabilisant est comprise entre 0,001 et 1 % en poids.

15 5 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisées en ce qu'au moins un des polymères d'oléfine fonctionnalisés par au moins un agent de fonctionnalisation choisi parmi les acides carboxyliques, leurs esters, leurs anhydrides et leurs sels métalliques est un polymère d'éthylène fonctionnalisé par de l'anhydride maléique.

20 6 - Compositions selon la revendication 5, caractérisées en ce que l'anhydride maléique est présent dans le polymère d'éthylène fonctionnalisé en une quantité de 0,001 à 5 % en poids.

7 - Compositions selon la revendication 5 ou 6, caractérisées en ce que le polymère d'éthylène fonctionnalisé par de l'anhydride maléique présente une
25 masse volumique standard de 915 à 960 kg/m³ et un indice de fluidité, mesuré à 190 °C sous une charge de 5 kg, de 0,1 à 50 dg/min.

8 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisées en ce que la composition est diluée dans un ou plusieurs polymères d'oléfine non fonctionnalisés.

9 - Utilisation d'un ou de plusieurs agents stabilisants comportant un ou plusieurs groupements phénols stériquement encombrés et au plus une fonction ester pour la stabilisation de polymères d'oléfine fonctionnalisés par au moins un agent de fonctionnalisation choisi parmi les acides carboxyliques, leurs esters, leurs anhydrides et leurs sels métalliques.

10 - Procédé de préparation de compositions stabilisées comprenant un ou plusieurs polymères d'oléfine fonctionnalisés et un ou plusieurs agents stabilisants, caractérisé en ce qu'on mélange en fondu dans une extrudeuse à vis, un ou plusieurs polymères d'oléfine, un ou plusieurs agents de fonctionnalisation, un ou plusieurs initiateurs radicalaires, un ou plusieurs agents stabilisants comportant un ou plusieurs groupements phénols stériquement encombrés et au plus une fonction ester, et éventuellement un ou plusieurs additifs.

11 - Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'au moins un des agents stabilisants introduit dans l'extrudeuse ne contient pas de fonction ester.

12 - Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'au moins un des agents stabilisants introduit dans l'extrudeuse est le 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)benzène.

13 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisé en ce qu'au moins un des polymères d'oléfine introduit dans l'extrudeuse est un polymère d'éthylène présentant une masse volumique standard de 915 à 960 kg/m³ et un indice de fluidité, mesuré à 190 °C sous une charge de 5 kg, de 0,1 à 200 dg/min.

14 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, caractérisé en ce qu'au moins un des agents de fonctionnalisation introduit dans l'extrudeuse est l'anhydride maléique.

15 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 14, caractérisé en ce que la température de mise en œuvre se situe entre 120 °C et 290 °C.

16 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 15, caractérisé en ce que la composition stabilisée est diluée dans un ou plusieurs polymères d'oléfine non fonctionnalisés.

17 - Utilisation de compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 ou obtenues par un procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 16 pour compatibiliser des polymères d'oléfine avec des polymères, des matières de charge et des substrats métalliques qui sont incompatibles avec les polymères d'oléfine.

18 - Utilisation selon la revendication 17, caractérisée en ce que les polymères incompatibles sont des résines époxy.

19 - Utilisation selon la revendication 17 ou 18 pour l'adhésion multicouche.

20 - Utilisation selon l'une quelconque des revendications 17 à 19 pour le revêtement multicouche de tubes en acier.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/03734

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F255/02 C08F255/00 C08K5/134 C09J151/06 C09D151/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F C08L C08K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 659 784 A (SOLVAY) 28 June 1995 (1995-06-28)	1,2, 4-11, 13-17, 19,20 3,12
Y	page 3, line 56 – page 4, line 6; page 6, lines 23-43; page 4 line 37 – page 5, line 7; page 5, lines 24-56; page 2, lines 35-36; examples ---	
X	EP 0 849 318 A (MONTELL NORTH AMERICA INC) 24 June 1998 (1998-06-24) examples 1, 4; page 3, lines 36-46 --- -/-	1,2,4, 9-11,14, 15
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. </div>		
* Special categories of cited documents : <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center; font-weight: bold;">3 August 2000</div>		Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center; font-weight: bold;">18. 09. 2000</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Hammond, A</div>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/03734

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 185 (C-428), 13 June 1987 (1987-06-13) & JP 62 011703 A (UBE IND LTD), 20 January 1987 (1987-01-20) abstract ---	1,4-6,9, 10,14
X	EP 0 286 734 A (STAMICARBON) 19 October 1988 (1988-10-19) claims 1-3; examples 1-15 ---	1,4-7,9, 10,13-15
Y	US 4 668 721 A (SELTZER RAYMOND ET AL) 26 May 1987 (1987-05-26) column 15, line 4-5; claims 10-12 -----	3,12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/03734

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0659784 A	28-06-1995	BE 1007888 A BR 9405248 A CA 2139015 A DE 69420825 D DE 69420825 T EP 0926171 A ES 2139048 T JP 7216032 A US 5650468 A US 5969050 A	14-11-1995 01-08-1995 28-06-1995 28-10-1999 27-04-2000 30-06-1999 01-02-2000 15-08-1995 22-07-1997 19-10-1999
EP 0849318 A	24-06-1998	US 5859104 A AT 195137 T AU 4845797 A BR 9706377 A CA 2225141 A CN 1185459 A DE 69702694 D JP 10176093 A	12-01-1999 15-08-2000 25-06-1998 18-05-1999 19-06-1998 24-06-1998 07-09-2000 30-06-1998
JP 62011703 A	20-01-1987	JP 5074604 B	18-10-1993
EP 0286734 A	19-10-1988	AT 83250 T CN 88102228 A,B IN 171050 A JP 64000110 A US 5021510 A US 5180788 A	15-12-1992 02-11-1988 04-07-1992 05-01-1989 04-06-1991 19-01-1993
US 4668721 A	26-05-1987	US 4590231 A CA 1272832 A DE 3469747 D EP 0138767 A HK 77890 A JP 1893296 C JP 6018936 B JP 60101132 A SG 63090 G US 4649221 A US 4691015 A	20-05-1986 14-08-1990 14-04-1988 24-04-1985 05-10-1990 26-12-1994 16-03-1994 05-06-1985 23-11-1990 10-03-1987 01-09-1987

THIS PAGE BLANK (USPTO)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. : Internationale No
PCT/EP 00/03734

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08F255/02 C08F255/00 C08K5/134 C09J151/06 C09D151/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C08F C08L C08K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 659 784 A (SOLVAY) 28 juin 1995 (1995-06-28)	1,2, 4-11, 13-17, 19,20 3,12
Y	* page 3, ligne 56 - page 4, ligne 6 ; page 6, ligne 23-43 ; page 4, ligne 37 - page 5, ligne 7 ; page 5, ligne 24-56 ; page 2, ligne 35-36 ; exemples *	
X	EP 0 849 318 A (MONTELL NORTH AMERICA INC) 24 juin 1998 (1998-06-24) * exemples 1,4 ; page 3, ligne 36-46 * -/--	1,2,4, 9-11,14, 15

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

3 août 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

18. 09. 2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hammond, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dém. Internationale No
PCT/EP 00/03734

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 185 (C-428), 13 juin 1987 (1987-06-13) & JP 62 011703 A (UBE IND LTD), 20 janvier 1987 (1987-01-20) abrégé ---	1,4-6,9, 10,14
X	EP 0 286 734 A (STAMICARBON) 19 octobre 1988 (1988-10-19) * revendications 1-3 ; exemples 1-15 *	1,4-7,9, 10,13-15
Y	US 4 668 721 A (SELTZER RAYMOND ET AL) 26 mai 1987 (1987-05-26) * colonne 15, ligne 4-5 ; revendications 10-12 * -----	3,12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs au .embres de familles de brevets

Dem . Internationale No
PCT/EP 00/03734

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0659784 A	28-06-1995	BE 1007888 A BR 9405248 A CA 2139015 A DE 69420825 D DE 69420825 T EP 0926171 A ES 2139048 T JP 7216032 A US 5650468 A US 5969050 A	14-11-1995 01-08-1995 28-06-1995 28-10-1999 27-04-2000 30-06-1999 01-02-2000 15-08-1995 22-07-1997 19-10-1999
EP 0849318 A	24-06-1998	US 5859104 A AT 195137 T AU 4845797 A BR 9706377 A CA 2225141 A CN 1185459 A DE 69702694 D JP 10176093 A	12-01-1999 15-08-2000 25-06-1998 18-05-1999 19-06-1998 24-06-1998 07-09-2000 30-06-1998
JP 62011703 A	20-01-1987	JP 5074604 B	18-10-1993
EP 0286734 A	19-10-1988	AT 83250 T CN 88102228 A,B IN 171050 A JP 64000110 A US 5021510 A US 5180788 A	15-12-1992 02-11-1988 04-07-1992 05-01-1989 04-06-1991 19-01-1993
US 4668721 A	26-05-1987	US 4590231 A CA 1272832 A DE 3469747 D EP 0138767 A HK 77890 A JP 1893296 C JP 6018936 B JP 60101132 A SG 63090 G US 4649221 A US 4691015 A	20-05-1986 14-08-1990 14-04-1988 24-04-1985 05-10-1990 26-12-1994 16-03-1994 05-06-1985 23-11-1990 10-03-1987 01-09-1987

THIS PAGE BLANK (USPTO)